

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-056480

(43)Date of publication of application : 31.03.1984

(51)Int.Cl.

C09K 11/465

// C09K 11/24

G21K 4/00

H01J 29/20

(21)Application number : 57-166696 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1982 (72)Inventor : UMEMOTO CHIYUKI  
TAKAHASHI KENJI

(54) PHOSPHOR AND RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL USING  
SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a phosphor excellent in quenching characteristics when irradiated with light contained within the range of wavelengths exciting stimulated emission, by incorporating a divalent europium and transition metal-coactivated alkaline earth metal fluorohalide.

CONSTITUTION: A phosphor of the formula (wherein M is Ba, Sr, Ca; X, Y are Cl, Br, I; A is V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni;  $0 < x \leq 2$ ;  $0 < y \leq 0.2$ ,  $0 < z \leq 0.01$ ) (e.g., BaF Br.3.2 $\times$ 10-

3NaBr:0.001Eu<sup>2+</sup>:0.0001 Cr). When irradiated with radiations such as X rays and then excited by electromagnetic waves in the wavelength range of about 450W800nm, the stimulated emission of said phosphor has very high luminance and therefore it is well suited for use in prepn. of radiation image conversion panels.

M  
F  
X  
.  
x  
N  
a  
X  
:  
y  
E  
u  
2+  
:  
z  
A

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—56480

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/465  
// C 09 K 11/24  
G 21 K 4/00  
H 01 J 29/20

識別記号

庁内整理番号  
7215—4H  
7215—4H  
6656—2G  
6680—5C

④ 公開 昭和59年(1984)3月31日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ 蛍光体およびそれを用いた放射線像変換パネル

社内

⑯ 発明者 高橋健治  
神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フィルム株式会社  
社内

⑰ 特 願 昭57—166696

⑱ 出 願 昭57(1982)9月27日

⑲ 発明者 梅本千之  
神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フィルム株式会

⑲ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

⑳ 代理人 弁理士 柳川泰男

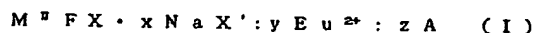
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

蛍光体およびそれを用いた放射線像変換  
パネル

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 組成式 (I) :



(ただし、 $M^{\square}$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'は、それぞれCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；Aは、V、Cr、Mn、Fe、Co、およびNiより選ばれる少なくとも一種の遷移金属であり；そして、xは、 $0 < x \leq 2$ の範囲の数値、yは、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値、およびzは、 $0 < z \leq 10^{-2}$ の範囲の数値である)

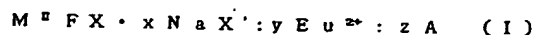
で表わされる遷移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体。

2. 組成式 (I) におけるyおよびzが、それぞれ、 $10^{-2} \leq y \leq 10^{-1}$ 、および、 $10^{-2} \leq z \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式 (I) におけるAが、V、Cr、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の蛍光体。

4. 支持体と、この支持体上に設けられた蛍光体粒子を分散状態で含有支持する結合剤からなる少なくとも一層の蛍光体層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層のうちの少なくとも一層が、組成式 (I) で表わされる遷移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体粒子を含有することを特徴とする放射線像変換パネル；

組成式 (I) :



(ただし、 $M^{\square}$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'は、それぞれCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；Aは、V、Cr、Mn、Fe、Co、およびNiより選ばれる少なくとも一種の遷移金属であり；そして、xは、 $0 < x \leq 2$ の範囲の数値、yは、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値、およびzは、 $0 < z \leq 10^{-2}$ の範囲の数値である)

らなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'は、それぞれCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；Aは、V、Cr、Mn、Fe、Co、およびNiより選ばれる少なくとも一種の遷移金属であり；そして、xは、 $0 < x \leq 2$ の範囲の数値、yは、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値、およびzは、 $0 < z \leq 10^{-2}$ の範囲の数値である）。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、蛍光体、およびそれを用いた放射線像変換パネルに関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されているアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体、およびそれを用いた放射線像変換パネルに関するものである。

二価のユーロピウムで賦活したアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、X線などの放射線に対する吸収効率がよく、X線などの放射線で励起すると、390nm付近に発光極大を有する近

3

yは $0 \leq x \leq 0.6$ および $0 \leq y \leq 0.2$ なる条件を満たす数である）

で表わされる二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体が輝光を示すこと、および該蛍光体を用いた放射線像変換パネルが開示されている。

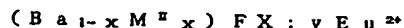
放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）は、放射線像を可視像に変換するのに用いられるものであり、その基本構造として、支持体と、その片面に設けられた少なくとも一層の輝光性蛍光体層とからなるものである。なお、この輝光性蛍光体層の支持体とは反対側の表面（支持体に面していない側の表面）には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。この放射線像変換パネルの放射線に対する感度は、一般に、それに用いられる蛍光体の輝光輝度が高いほど高くなる。

上記の輝光性蛍光体からなる放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法は、従来の放射線写

5

紫外発光（瞬時発光）を示すことが知られていた。さらに、近年になって、遷移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、X線などの放射線の照射を受けるとそのエネルギーの一部を吸収して蓄積し、そのうち450～800nmの波長領域の電磁波の照射を受けると近紫外発光を示すこと、すなわち、該蛍光体は輝光を示すことが見出されている。このような理由により、二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、近年において、特にその輝光性を利用する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）用の蛍光体として非常に注目され、多くの研究が行なわれている。

たとえば、特開昭55-12145号公報には、組成式：



（但し、 $M^{\square}$ はMg、Ca、Sr、ZnおよびCdのうちの少なくとも一種、XはCl、BrおよびIのうちの少なくとも一種であり、xおよび

4

真法にかわる有力な方法であり、たとえば、米国特許第3,859,527号明細書および上記特開昭55-12145号公報などに記載されているように、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線エネルギーを放射線像変換パネルの輝光性蛍光体に吸収させ、そののちに輝光性蛍光体を可視光線および赤外線から選ばれる電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、輝光性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光として放出させ、この蛍光を光電的に読取って電気信号を得たのち、この電気信号を感光フィルム等の記録材料、CRT等の表示装置上に可視像として再生するものである。

上述の放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真法を利用した場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。従って、この放射線像変換方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の直接医療用放射線撮影において非常に利用価値の高いものである。

6

しかしながら、蛍光体を輝度性蛍光体として上記の放射線像変換方法のパネルに用いる場合、特に医療用放射線撮影においては、人体の被曝線量を軽減させる必要から、あるいはのちの光電変換などを容易にさせる必要から、輝度発光の発光輝度はできる限り高いことが望まれる。従って、放射線像変換パネルに使用される蛍光体については、その用途において、輝度発光の発光輝度を可能な限り向上させる技術の開発が望まれている。ただし、放射線の照射対象が特に人体である場合には、輝度発光の発光輝度の向上の程度は必ずしも飛躍的である必要はなく、その程度が大幅でなくとも、発光輝度の実質的な向上は、人体に与える影響を考えると大きな意味があるといえる。

一方、上述の放射線像変換方法の実施において、長時間放置されていた放射線像変換パネルをそのまま使用した場合には、パネル中の蛍光体に微量混入している $^{226}\text{Ra}$ や $^{40}\text{K}$ などの放射性同位元素から放射される放射線、あるいは環境放射線などを輝度性蛍光体が吸収することによりパネル

7

の輝度性蛍光体の励起波長領域に含まれる光を照射することによりこの放射線エネルギーを消去する方法が提案されている。従って、この消去方法においては、放射線像変換パネルに使用される輝度性蛍光体は、消去特性において優れている、すなわち上記電磁波などを照射した場合の輝度発光の減衰が速いことが望まれる。

本発明は、上記のような理由から、蛍光体の輝度発光の励起波長領域に含まれる光を照射した時の消去特性の向上した二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体、およびそれを用いた放射線像変換パネルを提供することをその目的とするものである。

また、本発明は、X線などの放射線を照射したのち450～800nmの波長領域の電磁波で励起した時の、輝度発光輝度の向上した二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体、およびそれを用いた放射線像変換パネルを提供することもその目的とするものである。

上記の目的は、本発明の蛍光体およびそれを用

中に蓄積された放射線エネルギーがノイズとして再生され、得られる画像の画質を低下させることがある。

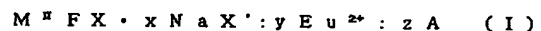
また、一般に放射線像変換パネルは繰り返し使用されるものであるが、放射線の照射により一種の潜像として蓄積された放射線エネルギーを時系列的な励起光の照射により蛍光として放出させた後、なお蛍光体中に放射線エネルギーが残留している場合には、次にこのパネルを使用するときにはこの残留エネルギーがノイズの原因となる。特に、この放射線像変換パネル中に残留している放射線エネルギーにより発生するノイズは、放射線像変換系の感度が高い場合、あるいはまた励起光が不充分である場合（たとえば、励起光強度が低い場合、励起光の波長が不適当である場合など）には顕著に現われる傾向がある。

ノイズの原因となるこれらの放射線エネルギーを除去するために、たとえば、特開昭56-11392号公報には、放射線像変換パネルにX線などの放射線を吸収させる前に予め、該パネルにそ

8

いた放射線像変換パネルにより達成することができ、

本発明の蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、 $\text{M}^{\text{II}}$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'は、それぞれCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；Aは、V、Cr、Mn、Fe、Co、およびNiより選ばれる少なくとも一種の遷移金属であり；そして、xは、 $0 < x \leq 2$ の範囲の数値、yは、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値、およびzは、 $0 < z \leq 10^{-2}$ の範囲の数値である)

で表わされる遷移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体である。

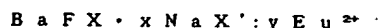
すなわち、本出願人が昭和57年9月24日に

出願した特願昭57-

号明細書(「

放射線像変換方法」)には、組成式：

9



(但し、XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、xおよびyはそれぞれ $0 < x \leq 2$ および $0 < y \leq 0.2$ なる条件を満たす数である)

で表わされるハロゲン化ナトリウムが添加された二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム輝尽性蛍光体を用いる放射線像変換方法が記載されている。この放射線像変換方法に用いられる上記蛍光体は、二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体の一種である二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体( $\text{BaFX} : \text{Eu}^{2+}$ )に、さらに適当量のハロゲン化ナトリウム( $\text{NaX}'$ )を添加することにより該 $\text{BaFX} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の輝尽発光輝度を向上させたものである。

このような $\text{NaX}'$ の添加効果は、 $\text{BaFX} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体に限らず、二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化ストロンチウム蛍光体( $\text{SrFX} :$

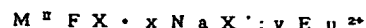
11

さらに適当量の特定の遷移金属で共賦活する場合には、該蛍光体の消去特性を向上させることができるとともに、該蛍光体の輝尽発光輝度もまた向上させることができることが判明し、上記の発明に到達したものである。

また、本発明の放射線像変換パネルは、支持体と、この支持体上に設けられた蛍光体粒子を分散状態で含有支持する結合剤からなる少なくとも一層の蛍光体層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層のうちの少なくとも一層が、上記組成式(I)で表わされる遷移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体粒子を含有することを特徴とする。

組成式(I)を有する本発明の遷移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、この蛍光体にその輝尽発光の励起波長領域に含まれる光で励起することにより蛍光体中

( $\text{Eu}^{2+}$ )および二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化カルシウム蛍光体( $\text{CaFX} : \text{Eu}^{2+}$ )についても確認されている。すなわち、組成式：



(ただし、 $\text{M}^{\text{II}}$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'は、それぞれCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、xは、 $0 < x \leq 2$ の範囲の数値、yは、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされるハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、ハロゲン化ナトリウム未添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示すことが確認されている。

本発明者によるその後の研究によれば、上記ハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体を、

12

に蓄積された放射線エネルギーを消去するにあたり、優れた消去特性を示す。

また、組成式(I)を有する本発明の蛍光体は、この蛍光体にX線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、450~800nmの波長領域の電磁波で励起すると、遷移金属で共賦活されていないハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体を用いて同様な操作を行なった場合に比較して、明らかに強い輝尽発光を示す。

従って、組成式(I)で表わされる蛍光体を用いた本発明の放射線像変換パネルは、消去特性のみならず、その感度においても著しい向上を示すものである。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明の遷移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、たとえば、次に記載するような製造法により製造することができる。

13

14

まず、蛍光体原料として、

- 1)  $\text{BaF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、および $\text{SrF}_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属弗化物、
  - 2)  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaBr}_2$ 、 $\text{BaI}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{CaI}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{SrBr}_2$ 、および $\text{SrI}_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化物、
  - 3) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩等の三価のユーロピウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のユーロピウム化合物、
  - 4) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩等のバナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびニッケルの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物、および、
  - 5)  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaBr}$ 、および $\text{NaI}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化ナトリウム、
- を用意する。

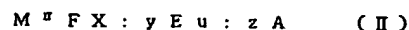
15

ロゲン化ナトリウムを、上記乾燥混合物に含まれるアルカリ土類金属1グラム原子当り $x$ モル（ただし、 $x$ は、 $0 < x \leq 2$ の範囲の数値）添加し、充分に混合して蛍光体原料混合物を得る。なお、前記の工程において4)の遷移金属化合物を添加しなかった場合には、遷移金属化合物をこの粉砕物に添加する。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ が適当である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5～12時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性の雰囲気を利用する。すなわち、その弱還元性の雰囲気によって、焼成過程において三価のユーロピウムを二価のユーロピウムに還元する。

17

蛍光体の製造に際しては、まず、上記1)のアルカリ土類金属弗化物、2)のアルカリ土類金属ハロゲン化物、3)のユーロピウム化合物、および4)の遷移金属化合物を、化学量論的に組成式(II)：



（ただし、 $\text{M}^{\text{II}}$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{A}$ 、 $y$ 、および $z$ の定義は、組成式(I)と同じである）

に対応する相対比となるように秤量混合する。なお、4)の遷移金属化合物の添加は、この後の工程において行なってもよい。

上記の混合操作は、一般に懸濁液の状態で行なう。そして、次に、この蛍光体原料混合物の懸濁液から水分を除去することにより固体状の乾燥混合物を得る。この水分の除去操作は、常温もしくはあまり高くない温度（たとえば、 $200^\circ\text{C}$ 以下）にて、減圧乾燥、真空乾燥、あるいはその両方により行なうのが好ましい。

次に、得られた乾燥混合物を乳鉢などを用いて微細に粉砕した後、その粉砕物に、上記5)のハ

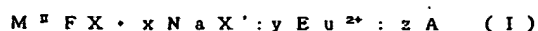
16

なお、上記の焼成条件で蛍光体原料の混合物を一度焼成した後、その焼成物を電気炉から取り出して放冷後粉砕し、そののちにその焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ再焼成を行なってもよい。再焼成の際の焼成温度は $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、そして、焼成時間は0.5～12時間が適当である。再焼成における焼成雰囲気としては、上記の弱還元性雰囲気のほかに、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの中性雰囲気を利用することができる。

最後に、焼成処理を終えた焼成物を微細に粉砕し、粉末状の本発明の蛍光体を得る。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造される遷移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、組成式(I)：

18



(ただし、 $M^x$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ および $X'$ は、それぞれCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； $A$ は、V、Cr、Mn、Fe、Co、およびNiより選ばれる少なくとも一種の遷移金属であり；そして、 $x$ は、 $0 < x \leq 2$ の範囲の数値、 $y$ は、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値、および $z$ は、 $0 < z \leq 10^{-2}$ の範囲の数値である)

で表わされるものである。ただし、上記の組成式(I)において $A$ の遷移金属は、二価もしくは三価のイオン状態で含有されている。

上記の組成式(I)で表わされる本発明の蛍光体においては、X線などの放射線で照射した後450～800nmの波長領域の電磁波で励起した時の輝度発光輝度、および消去特性の向上効果の点から、上記の $A$ は、特にCr、V、およびMnからなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金

19

る。

支持体の例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、通常の紙、バライタ紙、レジンコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するピグメント紙、ポリビニルアルコールなどをサイジングした紙などを挙げることができる。ただし、放射線像変換パネルの情報記録材料としての特性および取扱いなどを考慮した場合、本発明において特に好ましい支持体の材料はプラスチックフィルムである。このプラスチックフィルムにはカーボンブラックなどの光吸収性物質が練り込まれていてもよく、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質が練り込まれていてもよい。前者は高鮮鋭度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体であり、後者は高感度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体である。

21

属であるのが好ましい。また、 $y$ および $z$ は、同様な理由により、それぞれ、 $10^{-2} \leq y \leq 10^{-1}$ 、および、 $10^{-2} \leq z \leq 10^{-3}$ の範囲の数値であるのが特に好ましい。

以上述べたように、本発明の蛍光体は、ハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体に比較して、その輝度発光の励起波長領域に含まれる光を照射した時の消去特性が顕著に向上するものである。また、本発明の蛍光体は、X線などの放射線を照射した後に、450～800nmの波長領域の電磁波で励起した時の輝度発光の輝度が著しく増大するものである。

従って、本発明の蛍光体は、特に放射線像変換パネルに用いるのに適している。

次に、本発明の放射線像変換パネルは、基本的には支持体と、その上に設けられた上記遷移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体を含有する蛍光体層とから構成され

20

公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質(鮮鋭度、粒状性)を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層を設けることも行なわれている。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。さらに、本出願人による特願昭57-82431号明細書に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面(支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層、光吸収層、あるいは金属箔などが設けられている場合には、その表面を意味する)には凹凸が形成されていてもよい。

22

蛍光体層は、たとえば、次のような方法により支持体上に形成することができる。

まず上記の無機性蛍光体粒子と結合剤とを適当な溶剤に加え、これを十分に混合して、結合剤溶液中に蛍光体粒子が均一に分散した塗布液を調製する。

蛍光体層の結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；および、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。このような結合剤のなかで特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、およびニトロセルロースと線状ポリエステルとの混合物である。

23

形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体粒子との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。そして可塑剤の例としては、磷酸トリフェニル、磷酸トリクレジル、磷酸ジフェニルなどの磷酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチルなどのフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。

上記のようにして調製された蛍光体粒子と結合剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば

塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル；そして、それらの混合物を挙げることができる。

塗布液における結合剤と蛍光体粒子との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体粒子の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体粒子との混合比は、1：1ないし1：100（重量比）の範囲から選ばれ、そして特に1：8ないし1：40（重量比）の範囲から選ぶことが好ましい。

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体粒子の分散性を向上させるための分散剤、また、

24

ドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いることにより行なうことができる。

塗膜形成後、塗膜を徐々に加熱することにより乾燥して、支持体上への蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体粒子の種類、結合剤と蛍光体粒子との混合比などによって異なるが、通常は20  $\mu\text{m}$ ないし1 mmとする。ただし、この層厚は、50ないし500  $\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

また、蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成した後、これを、支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

なお、蛍光体層は一層だけでもよいが、二層以上を積層してもよい。積層する場合にはそのうちの少なくとも一層が上記の遷移金属で共賦活され



たハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体を含有する層であればよい。また二以上の蛍光体層を積層する場合には、複数の蛍光体層を、パネルの表面に近い方に向けて順次X線に対する発光効率が高くなるような構成で積層してもよい。また、単層および積層のいずれの場合においても、上記蛍光体に対しては公知の蛍光体を併用することもできる。

そのような公知の蛍光体の例としては、上記米国特許第3,859,527号明細書に記載されている  $SrS:Ce$ 、 $SrS:Sm$ 、 $SrS:Eu$ 、 $SrS:ThO_2:Er$ 、および  $La_2O_3:Eu$ 、 $La_2O_3:Sm$ 、

特開昭55-12142号公報に記載されている  $ZnS:Cu$ 、 $Pb$ 、 $BaO \cdot xAl_2O_3:Eu$  (ただし、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ )、および、 $M^{2+}O \cdot xSiO_2:A$  (ただし、 $M^{2+}$ はMg、Ca、Sr、Zn、Cd、またはBaであり、AはCe、Tb、Eu、Tm、Pb、Tl、Bi、

27

およびErのうちの少なくとも一種であり、 $x$ および $y$ は $0 \leq x \leq 0.6$ および $0 \leq y \leq 0.2$ である)。

などを挙げることができる。勿論、上記特願昭57-

号明細書に記載されている  $BaF_2 \cdot xNaX':yEu^{2+}$  (ただし、XおよびX'はいずれもCl、Br、およびIのうちの少なくとも一種であり、 $x$ および $y$ はそれぞれ $0 < x \leq 2$ および $0 < y \leq 0.2$ である)も併用することができる。

通常の放射線像変換パネルにおいては、支持体に接する側とは反対側の蛍光体層の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明な保護膜が設けられている。このような透明保護膜は、本発明の放射線像変換パネルについても設置することが好ましい。

透明保護膜は、たとえば、酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート

またはMnであり、 $x$ は、 $0.5 \leq x \leq 2.5$ である)。

特開昭55-12143号公報に記載されている  $(Ba_{1-x}Y_x, Mg_x, Ca_y)FX:aEu^{2+}$  (ただし、XはClおよびBrのうちの少なくとも一種であり、 $x$ および $y$ は、 $0 < x + y \leq 0.6$ 、かつ $x \cdot y \neq 0$ であり、 $a$ は、 $10^{-4} \leq a \leq 5 \times 10^{-2}$ である)。

特開昭55-12144号公報に記載されている  $LnOX:xA$  (ただし、LnはLa、Y、Gd、およびLuのうちの少なくとも一種、XはClおよびBrのうちの少なくとも一種、AはCeおよびTbのうちの少なくとも一種、そして、 $x$ は、 $0 < x < 0.1$ である)、および、

上記特開昭55-12145号公報に記載されている  $(Ba_{1-x}M^{2+}_x)FX:yA$  (ただし、 $M^{2+}$ はMg、Ca、Sr、Zn、およびCdのうちの少なくとも一種、XはCl、Br、およびIのうちの少なくとも一種、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、お

28

、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の表面に塗布する方法により形成することができる。あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどから別に形成した透明な薄膜を蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着するなどの方法によっても形成することができる。このようにして形成する透明保護膜の膜厚は、約3ないし20  $\mu m$ とするのが望ましい。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

#### [実施例1]

弗化バリウム ( $BaF_2$ ) 175.34g、臭化バリウム ( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 331.51g、および臭化ユーロピウム ( $EuBr_3$ ) 0.783gを蒸留水 ( $H_2O$ ) 500ccに添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を60

℃で3時間減圧乾燥したのち、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行なった。その乾燥物を微細に粉碎したのち、その粉碎物に臭化クロム(CrBr<sub>3</sub>) 58.3mg、および臭化ナトリウム(NaBr) 0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

次いで、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて900℃の温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了した後、焼成物を炉外に取り出して冷却した。得られた焼成物を粉碎した後、その焼成物粉末を再びアルミナルツボに充填し、窒素雰囲気中にて600℃の温度で1時間の焼成(二次焼成)を行なった。二次焼成が完了したのち、焼成物を冷却し、これを微細に粉碎して、Crで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFBr·3.2×10<sup>-3</sup>NaBr:0.001Eu<sup>2+</sup>:10<sup>-3</sup>Cr)を粉末状で得た。

## 3.1

フタレートの透明フィルム(厚み:12μm、ポリエステル系接着剤が付与されているもの)を接着剤層側を下に向けて置いて接着することにより、透明保護膜を形成し、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

## 〔実施例2〕

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化クロム(CrBr<sub>3</sub>) 5.83mg、および臭化ナトリウム(NaBr) 0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Crで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFBr·3.2×10<sup>-3</sup>NaBr:0.001Eu<sup>2+</sup>:10<sup>-3</sup>Cr)を粉末状で得た。

次に、得られた蛍光体粒子と線状ポリエステル樹脂との混合物にメチルエチルケトンを添加し、さらに硝化度11.5%のニトロセルロースを添加して蛍光体粒子を分散状態で含有する分散液を調製した。この分散液に燐酸トリクレジル、n-ブタノール、そしてメチルエチルケトンを添加したのち、プロベラミキサーを用いて十分に攪拌混合して、蛍光体粒子が均一に分散し、かつ結合剤と蛍光体粒子との混合比が1:20、粘度が25~35PS(25℃)の塗布液を調製した。

この塗布液を、ガラス板上に水平に置いた二酸化チタン線り込みポリエチレンテレフタレートシート(支持体、厚み:250μm)の上にドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を25℃から100℃に徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行なった。このようにして、支持体上に層厚が200μmの蛍光体層を形成した。

そして、この蛍光体層の上にポリエチレンテ

## 3.2

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

## 〔実施例3〕

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化クロム(CrBr<sub>3</sub>) 0.583mgおよび臭化ナトリウム(NaBr) 0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Crで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFBr·3.2×10<sup>-3</sup>NaBr:0.001Eu<sup>2+</sup>:10<sup>-3</sup>Cr)を粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光

体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

#### 〔比較例1〕

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 0.660gのみを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、 $\text{NaBr}$ 添加の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.2 \times 10^{-3} \text{NaBr}$ ; 0.001  $\text{Eu}^{2+}$ ) を粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

実施例1、2、3、および比較例1で得られた各々の蛍光体および放射線像変換パネルを、次に

35

第1表

	C r 共賦活量	相 対 発 光 輝 度	相 対 消 去 時 間
実施例1	$10^{-4}$	140	71
実施例2	$10^{-5}$	160	86
実施例3	$10^{-4}$	148	71
比較例1	0	100	100

また、各々の放射線像変換パネルについても、上記と同様の結果が得られた。

#### 〔実施例4〕

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化バナジウム ( $\text{VBr}_3$ ) 58.1mg、および臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 0.660gを添加し、混合して均

37

記載する輝度発光輝度試験 (感度試験)、および消去特性試験により評価した。

#### (1) 輝度発光輝度試験 (感度試験)

蛍光体あるいはパネルに、管電圧80KVpのX線を照射した後、He-Neレーザー光 (波長632.8nm) で励起して、それら蛍光体の輝度発光輝度あるいはパネルの感度を測定した。

#### (2) 消去特性試験

蛍光体あるいはパネルに、管電圧80KVpのX線を照射した後、He-Neレーザー光 (波長632.8nm) を照射し続けながら輝度発光の減衰特性を記録した。輝度発光が初期値の10%になるまで減衰するのに要した時間を測定した。

各々の蛍光体について得られた結果を第1表に示す。

36

一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Vで共賦活された $\text{NaBr}$ 添加の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.2 \times 10^{-3} \text{NaBr}$ ; 0.001  $\text{Eu}^{2+}$ ;  $10^{-4} \text{V}$ ) を粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

#### 〔実施例5〕

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化バナジウム ( $\text{VBr}_3$ ) 5.81mgおよび臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方

38

法と同様の操作を行なうことにより、Vで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFBr・3・2×10<sup>-3</sup>NaBr:0.001Eu<sup>2+</sup>:10<sup>-3</sup>V)を粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

#### [実施例6]

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロビウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化バナジウム(VBr<sub>3</sub>)0.581mgおよび臭化ナトリウム(NaBr)0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Vで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロビウム賦活弗

39

実施例6	10 <sup>-3</sup>	137	82
------	------------------	-----	----

比較例1	0	100	100
------	---	-----	-----

また、各々の放射線像変換パネルについても、上記と同様の結果が得られた。

#### [実施例7]

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロビウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化マンガン(MnBr<sub>2</sub>)43.0mgおよび臭化ナトリウム(NaBr)0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Mnで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFBr・3・2×10<sup>-3</sup>NaBr:0.001Eu<sup>2+</sup>:10<sup>-3</sup>Mn)を粉末状で得た。

41

化臭化バリウム蛍光体(BaFBr・3・2×10<sup>-3</sup>NaBr:0.001Eu<sup>2+</sup>:10<sup>-3</sup>V)を粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

実施例4、5、および6で得られた各々の蛍光体および放射線像変換パネルを、前記の輝度発光輝度試験(感度試験)、および消去特性試験により評価した。各々の蛍光体についての結果を第2表に示す。また、第2表には比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

第2表

	V 共賦活量	相対発光 輝度	相対消去 時間
実施例4	10 <sup>-3</sup>	160	84
実施例5	10 <sup>-3</sup>	166	91

40

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

#### [実施例8]

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロビウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化マンガン(MnBr<sub>2</sub>)4.30mgおよび臭化ナトリウム(NaBr)0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Mnで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFBr・3・2×10<sup>-3</sup>NaBr:0.001Eu<sup>2+</sup>:10<sup>-3</sup>Mn)を粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光

42

体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

#### [実施例9]

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロビウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化マンガン ( $\text{MnBr}_2$ ) 0.430mg および臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 0.660g を添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Mnで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.2 \times 10^{-3} \text{NaBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+} : 10^{-3} \text{Mn}$ ) を粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

43

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロビウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化コバルト ( $\text{CoBr}_2$ ) 43.8mg および臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 0.660g を添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Coで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.2 \times 10^{-3} \text{NaBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+} : 10^{-3} \text{Co}$ ) を粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

次に、得られた蛍光体および放射線像変換パネルを、前記の輝度試験 (感度試験)、および消去特性試験により評価した。蛍光体につい

45

実施例7、8、および9で得られた各々の蛍光体および放射線像変換パネルを、前記の輝度試験 (感度試験)、および消去特性試験により評価した。各々の蛍光体についての結果を第3表に示す。また、第3表には比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

第3表

	Mn 共賦活量	相対発光 輝度	相対消去 時間
実施例7	$10^{-4}$	109	98
実施例8	$10^{-3}$	124	99
実施例9	$10^{-3}$	151	86
比較例1	0	100	100

また、各々の放射線像変換パネルについても、上記と同様の結果が得られた。

#### [実施例10]

44

ての結果を第4表に示す。また、第4表には比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

第4表

	Co 共賦活量	相対発光 輝度	相対消去 時間
実施例10	$10^{-4}$	126	95
比較例1	0	100	100

また、放射線像変換パネルについても、上記と同様の結果が得られた。

#### [実施例11]

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロビウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化ニッケル ( $\text{NiBr}_2$ ) 0.437mg および臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 0.660g を添加し、混合して

46

均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Niで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.2 \times 10^{-3} \text{NaBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+} : 10^{-3} \text{Ni}$ ) を粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

次に、得られた蛍光体および放射線像変換パネルを、前記の輝度発光輝度試験（感度試験）、および消去特性試験により評価した。蛍光体についての結果を第5表に示す。また、第5表には比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

47

法と同様の操作を行なうことにより、Feで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.2 \times 10^{-3} \text{NaBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+} : 10^{-3} \text{Fe}$ ) を粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

次に、得られた蛍光体および放射線像変換パネルを、前記の輝度発光輝度試験（感度試験）、および消去特性試験により評価した。蛍光体についての結果を第6表に示す。また、第6表には比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

第6表

	Fe 共賦活量	相対発光 輝度	相対消去 時間
実施例12	$10^{-3}$	100	95

49

第5表

	Ni 共賦活量	相対発光 輝度	相対消去 時間
実施例11	$10^{-3}$	109	99
比較例1	0	100	100

また、放射線像変換パネルについても、上記と同様の結果が得られた。

## 〔実施例12〕

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロビウム、および蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥、および粉碎を行ない、その粉碎物に臭化鉄 ( $\text{FeBr}_3$ ) 0.591mgおよび臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方

48

比較例1	0	100	100
------	---	-----	-----

また、放射線像変換パネルについても、上記と同様の結果が得られた。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

代理人 弁理士 柳川泰男

50

## 手 続 補 正 書

明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記の如く補正致します。

昭和 59 年 × 月 // 日

記

特 許 庁 長 官 若杉和夫 殿



## 1. 事 件 の 表 示

補正前

補正後

昭和 57 年 特 許 願 第 1 6 6 6 9 6 号

(1) 10頁19行目 特願昭57- 号 → 特願昭57-166320 号

## 2. 発明の名称 蛍光体およびそれを用いた放射線像変換パネル

(2) 29頁 5行目 特願昭57- 号 → 特願昭57-166320 号

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

以上

フ リ ガ ナ  
住 所 (520) 富士写真フイルム株式会社  
フ リ ガ ナ  
氏 名 (名称) 代表者 大 西 寛

## 4. 代 理 人

住 所 東京都新宿区四谷2-4ミツヤ四谷ビル8階  
番 (358) 1798/9  
氏 名 (7467) 弁理士 柳 川 泰 男



## 5. 補正命令の日付 (自 発)

## 6. 補正により増加する発明の数 なし

## 7. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 8. 補 正 の 内 容 別紙の通り